

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-043893

(43)Date of publication of application : 16.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

H01M 10/38

(21)Application number : 11-214848

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.07.1999

(72)Inventor : KITAHARA NOBUYUKI  
 KAMIMURA TOSHIHIKO  
 MISHIMA HIROMITSU  
 UMAGOME SHINJI  
 OSAKI MAKOTO  
 HARA TORU  
 HIGUCHI HISASHI

BEST AVAILABLE COPY

## (54) WHOLE SOLID SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To widen usable temperature range and improve energy density per weight of a battery by coating a battery element excluding a current collecting part with a heat resistant resin.

SOLUTION: A solid electrolyte 2 is interposed between a pair of positive electrode 1 and a negative electrode 3, current collectors 4, 5 are connected to the outsides of the electrodes 1, 3, current collector terminals 7, 8 are formed by working positive and negative current collectors 4, 5, covered or packed with an insulative case 9, and a battery element is coated with a heat resistant resin to form a coating outer case 6. As the heat resistant resin of the coating outer case 6, either one or composite resin selected from, for example, polyimide, polyhydantoin, polyamide imide, ester imide, heat resistant polyester and polyester is used. By coating the battery element excluding the current collecting terminal parts with the heat resistant resin, reliability on heat resistance and moisture resistance, for example, is enhanced, and a battery can be used in a wide temperature range.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Searching PAJ

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-43893

(P2001-43893A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 0 1 M 10/36  
10/38

H 0 1 M 10/36  
10/38

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-214848

(22) 出願日

平成11年7月29日 (1999.7.29)

(71) 出願人

000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者

北原 暢之

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者

上村 俊彦

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者

三島 洋光

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

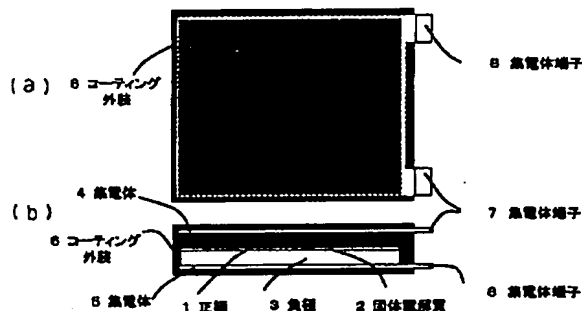
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広範な使用温度範囲で障害を起すことなく使用でき、重量当たりのエネルギー密度を改善し、さらに低価格で簡便な方法で外装を施す。

【解決手段】 正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素から成る全固体二次電池において、前記集電体端子部を除いた電池要素を耐熱性樹脂でコーティングした。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素から成る全固体二次電池において、前記集電体端子部を除いた電池要素を耐熱性樹脂でコーティングしたことを特徴とする全固体二次電池。

【請求項2】 前記耐熱性樹脂がポリイミド、ポリヒダントイン、ポリアミドイミド、エステルイミド、耐熱ポリエステル、ポリエステルのいずれかひとつあるいは複合した樹脂から成ることを特徴とする請求項1に記載の全固体二次電池。

【請求項3】 正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素に、耐熱性樹脂の溶解液をディッピング、キャスト、スプレー、あるいはスピンコート、あるいは複数の方法で塗布して、150～450℃の真空中で熱硬化させてコーティングする全固体二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全固体二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、各種電池の電解質としては、一般に水系あるいは非水系の電解液が使用されていたが、近年、ビデオ撮影装置、ノートパソコン、あるいは携帯電話などの携帯用情報端末機器に代表される各種電子応用機器の薄型かつ軽量化の要求に伴い、前述のような液状の電解質に代えて、正負一対の電極間に高分子材料で構成されたゲル状の電解質を用いた固体電解質電池が注目されている。また、電解質として無機固体電解質や高分子固体電解質を用いて構成した固体電解質電池も各種提案されている。これら電池では固体であるがゆえに塗布積層などの方法で薄型化が可能になり、携帯機器への積極的な搭載が図られている。さらに、電極活物質と電解質とを無機化合物で構成した全固体二次電池も、安全性が高く、温度使用範囲が広範に取れるといったメリットを生かせるものとして提唱されている。

【0003】このような開発の流れの中で、リチウム電池の外装には従来から電解液の保液やゲル状電解質の保形のために、金属ケースが用いられてきた。とりわけ、電池の軽量化のニーズと共に、アルミニウム材質から成るケースが採用されるようになってきた。また、さらなる軽量化、薄型化のために、アルミニウム箔を主体としたラミネートフィルムなどを用いた電池も各種提案されて開発されている（特開平5-182649号、特開平8-083596号など）。さらに、これらの金属ケースあるいはラミネートフィルムなどを用いたリチウム電池においては、取出端子の絶縁や安全機能として作動す

る安全弁などの機能を付与するには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ネオプレンゴムといった樹脂材料を必ず用いなくてはならず、それらを成形することができると熱可塑性の材料では高温での耐性を持たせることは困難であり、やはり電池の使用温度範囲が制限される。

【0004】一方、ポリイミド樹脂自体は電池電極の結着材として用いられた例はあるが（特開平4-335659号、特開平6-163031号、特開平7-122303号）、外装として用いるためには、電池とした後に加熱硬化の過程が必ず必要であり、従来のリチウム電池あるいはゲル状電解質も含めたポリマー電池においては、實際上採用できなかった。

【0005】すなわち、ポリマーフィルムを外装に用いる選択肢として、外部との気密性つまり透湿性を維持するために、ポリ塩化ビニリデンやポリフッ化ビニリデン、液晶ポリエステルといった材料を用いることが提案されているが（特開平9-22729号、特開平9-77884号）、これら電池における使用温度範囲は、電解液あるいはゲル状電解質の使用条件の温度範囲から耐熱温度範囲を想定しているものであり、無機材料で構成された全固体二次電池の外装として耐熱性の点からは優位性を見出せない。

【0006】さらに、カーボンフィルムやゴム弾性体を用いることが提案されているが（特開平6-20662号、特開平6-267515号）、外部からの機械的変形に対する対策として考案されているものであり、やはり耐熱性の点からは無機全固体二次電池の外装としては不十分な機能である。また、これらの封入に際しては、必ず脱気による外装と電池要素の密着改善の措置が必要であった。

【0007】一方、化粧を含む外装としては従来から乾電池、二次電池の外装シュリンクチューブとして、あるいは単電池の複数個の集合電池バック向けに樹脂材料が用いられてきた。しかしながら、このような熱収縮チューブは耐薬品性、強度、成形性などの信頼性の点から、電池要素そのものの外装ケースとして機能するものではなかった。また、特開平9-35751号において熱収縮チューブを外装に用いたものが提案されているが、電池のサイズに比してかなり肉厚である粘着性の絶縁板を挿入した上から収縮チューブをかぶせるといった構造を取らざるを得ないため、体積エネルギー密度を低下させてしまい、実用上は現実的なものとは言い難い。

【0008】以上のように、樹脂材料による外装は、ラミネートフィルムといった複合化したものを除けば、樹脂単体としては電池としてのいわば最終仕上げの段階で化粧的に使用されるに過ぎなかった。しかも、ラミネートフィルムも含めいずれの場合にも、全固体二次電池の使用温度範囲をカバーできるような耐熱性は付加できなかった。

【0009】一方、耐熱の見地から、従来と同様な金属

ケースを無機全固体二次電池に採用した場合、重量当たりのエネルギー密度が低くなる無機全固体二次電池ではさらにエネルギー密度を低下させるという問題がある。しかも、単なるラミネートフィルムや上述の有機材料などを用いた場合、全固体電池の大きな特徴の一つである広範な温度範囲での安定した電池動作の達成が困難であり、やはり障害となる。

【0010】さらに、電池アSEMBル工程として、外装ケース蓋材を含むそのものの加工、並びに外装ケースへ収納する組立て工程は、円筒型における捲回式での生産ラインのように技術的な蓄積が多く確立されたものに比較して全固体二次電池の想定する角型あるいは薄型の電池では未発達であり、コストの点からもより簡便なアSEMBル工程が望まれる。

【0011】

【発明の目的】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであって、全固体電池のもつ広範な使用温度範囲で障害を起こすことなく使用でき、またリチウムイオン電池やポリマー電池に比較して不利である無機全固体二次電池の重量当たりのエネルギー密度を外装重量を軽量化することで改善し、さらに電池の組立てにおいても無機全固体電池の電池要素を低価格で簡便な方法で外装を施すことを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る全固体二次電池では、正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素から成る全固体二次電池において、前記集電体端子部を除いた電池要素を耐熱性樹脂でコーティングした。

【0013】この全固体二次電池では、前記耐熱性樹脂がポリイミド、ポリヒダントイン、ポリアミドイミド、エステルイミド、耐熱ポリエステル、ポリエステル等のいずれかひとつあるいは複合した樹脂から成ることが望ましい。

【0014】また、請求項3に係る全固体二次電池の製造方法では、正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素に、耐熱性樹脂の溶解液をディッピング、キャスト、スプレー、あるいはスピンコート等のいずれかひとつあるいは複数の方法で塗布して、150～450℃の真空中で熱硬化させてコーティングする。

【0015】

【作用】無機化合物の焼成体などから成る全固体二次電池は電解液あるいはゲル状の電解質を本質的に含んでいない。このために、それら電解液やゲル状電解質を保持するための金属ケースや金属ラミネート材は必要としない。また、全固体二次電池の電池要素は密な構成となっているため、外部から有機溶剤に溶解した樹脂ペーストをコーティングすることでも、電池にとって有害な反

応を引き起こしたり、溶出や液の含浸といった障害を引き起こすことはない。さらに、熱的な反応を起こす電解液や電解質を含まないので、アSEMBル工程においても適用温度範囲が広くとれる。したがって、耐熱樹脂のコーティングの際に、電池を高温にさらしても支障ない。つまり、従来の電池では150℃～450℃の温度にさらすことは不可能であったが、本発明では真空中での熱処理中に樹脂の硬化収縮が進行して電極表面の集電体と集電体端子の良好な接触と外部からのガス侵入に対する気密性に関しても高機能化が可能である。

【0016】さらに、電池自体が熱的に安定で安全なことは、従来用いられていた熱暴走反応の抑制・制御を意図した各種安全機構を設ける必要がなくなり、外装自体を簡便なものに置き換えることができる。余分な外装に対する修飾がない分、ディッピングなどによるコーティングといった簡便な操作で外装を形成できる。

【0017】しかも、樹脂のコーティングであるため、他のリチウム電池に比した重量当たりのエネルギー密度を低下させずに電池とすることができる。

20 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を図を用いて説明する。図1に無機全固体二次電池の構成を示す。これは一対の正極1と負極3で固体電解質2を挟んだ構造となっている。電極1、3のそれぞれの外側に集電体4が接続されている。正負集電体4、5を加工して端子7、8を形成して絶縁性の外装9で被覆又は梱包された形態となっている。電池要素が外装コーティング5で一体化されている。

30 【0019】正極1、負極3および固体電解質2はそれぞれ以下に示す材料から構成される。すなわち、電極材料としての活物質としては、遷移金属のカルコゲン化物やスピネル構造の遷移金属酸化物があげられる。カルコゲン化物としては $TiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $CoO_2$ など酸化物、 $TiS_2$ 、 $VS_2$ 、 $FeS$ などの硫化物などが上げられ、スピネル構造としては $LiMn_2O_4$ に代表される各種遷移金属酸化物、あるいはその一部元素置換型酸化物、 $Li$ 、 $Mn$ 、 $O$ などの各種遷移金属酸化物やその一部元素置換型酸化物を用いることができる。しかしながら、電池のサイクル性能に直接的に関連する活物質の安定性の観点からは、活物質としては酸化物系の活物質材料が望ましい。

40 【0020】これらの材料を正極、負極活物質として用いる場合、その選択に関しては特に限定されるものではなく、2種類の遷移金属酸化物或は硫化物の充放電電位を比較してより貴な電位を示すものを正極に、より卑な電位を示すものを負極にそれぞれ用いることで任意の電池電圧をもつものを構成することが可能である。さらに、電極における電子導電性補助の目的から、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、あるいは $In_2O_3$ といった導電性の添加物を添加してもよい。

50

【0021】また、本発明で用いる無機固体電解質2には例えば $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_w$ 、や $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{V}_z\text{O}_w$ などの結晶質固体電解質、 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 、や $40\text{Li}_2\text{O}-30\text{LiI}-35\text{B}_2\text{O}_3-25\text{LiNbO}_3$ 、 $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ などの酸化物系非晶質固体電解質、 $45\text{LiI}-37\text{Li}_2\text{S}-18\text{P}_2\text{S}_5$ 、や $1\text{Li}_2\text{PO}_4-63\text{Li}_2\text{S}-36\text{SiS}_2$ などの硫化物系非晶質固体電解質などを用いることができるが、活物質の安定性の見地から、サイクル充放電性能を維持するために、酸化物系材料を用いることがより好ましい。

【0022】集電体4、5としてはアルミニウム、金、ニッケル、あるいはチタンなどの箔を用いることができる。集電体4と電極1、3の表面は、電極表面にコーティングされた金、ニッケル、チタンなどの蒸着膜あるいは印刷膜、カーボン材料の蒸着あるいは印刷膜を介して電気的な接触を取っている。集電体4を加工して短冊状の端子7、8を形成している。

【0023】外装の耐熱性樹脂のコーティング6は以下のように行なう。ここで、耐熱性樹脂としては、耐熱性が高く、絶縁性が良好であることから、ポリイミド、ポリヒダントイン、ポリアミドイミド、エステルイミド、耐熱ポリエステル、ポリエステルなどのいずれか一種または複合した樹脂を選択してもよいが、最も耐熱性の高いポリイミドを例に説明する。ポリイミドに対しては、N-メチル-2-ピロリドンを用いて溶液を作製する。これは市販のポリイミド（デュボン社、宇部興産社、三井化学社、GE社など）を用いる。これをPI/NMP液としコーティング原料とする。

【0024】図2は電池要素を組立方法を示す図である。集電体4、5（端子7、8）を接続した電池要素電極は、ステンレス製押え板9を中心部に万力状のクリップで押さえつけ、その周辺部をポリイミド粘着テープ10で電極表面に固定する。集電体端子部分は同じくマスクングを行なう。上記構成の電池要素をクリップごと先のPI/NMP液へとディッピングする。液だれがなくなるまで待った後、真空中で温度を上げながら乾燥する。最終的には真空中で $150\sim 450^\circ\text{C}$ で2時間の加熱を行なって硬化させる。水分を除去し、気密硬化させるためである。コーティング乾燥加熱を修了した電池は、クリップとマスクングを除去した後、再度ディッピングして前記方法と全く同様に加熱乾燥して電池要素全体のコーティングを行なう。

【0025】コーティング樹脂の硬化温度としては $150^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ の範囲が適する。この範囲を逸脱する温度で熱処理した場合、ポリイミドペーストが硬化しなかったり、被覆層が形成できないために、実用性がない。また、気密性の向上を図るために、ポリイミドにおける最適な処理温度としては $350^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$ が望まし

い。

【0026】さらに、コーティングはディッピングで行なったが、同コーティング液を用いることのできるものであれば、キャスト、スプレー、スピンコートなどいずれかの方法もしくはこれらの組み合わせでも形成できる。

【0027】また、ポリイミドの溶解が可能な範囲はとくに限定されるものではないが、乾燥後にコーティング層を形成できているものであれば、やはり本発明の主旨を逸脱しない範囲であれば、上記PI/NMPコーティング液の固形分濃度は変更できる。

【0028】上記の手法は特にポリイミドに限定して示したが、他の耐熱性樹脂に関しても、最適な溶剤を選定することおよび最適な熱処理温度を限定することで、上記手法での本発明の実施が可能である。

【0029】

【実施例】次に、本発明の固体二次電池を以下に詳述するようにして評価した。

【0030】（実施例1）各電池要素は以下のようにして形成した。正極活物質として $\text{Li}[\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ を用いた。出発原料として $\text{MnO}_2$ に対し $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などの化合物を $\text{Li}:\text{Mn}$ 所定のモル比1:1:1.9になるように混合して $750^\circ\text{C}$ で大気中焼成することで合成した。この活物質75重量%に対して無機固体電解質として $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 、粉体を15重量%、導電助材としてITO（ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=95:5$ ）を10重量%を秤量して十分に混合した。この混合粉体に対して成形用バインダーとして市販のバインダー（ポリビニルブチラール）を5重量%外添加してボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストを調製した。調製したペーストを $100\mu\text{m}$ の厚みに成形して溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂を $350^\circ\text{C}$ で行って $650^\circ\text{C}$ の大気中での焼成を経て電極を作製した。

【0031】一方、負極活物質として $\text{Li}[\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ を用いた。出発原料として $\text{TiO}_2$ に対し $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などの化合物を $\text{Li}:\text{Ti}$ 所定のモル比4:5になるように混合して $850^\circ\text{C}$ の大気中で焼成することで合成した。この負極活物質を用いて正極と同様に、活物質85重量%に対して無機固体電解質 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 、粉体を15重量%の割合で混合して負極の混合粉体を作製した。この負極混合粉体に対して成形用バインダーとして正極と同様にバインダーを5重量%外添加してボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストを調製した。調製したペーストを $80\mu\text{m}$ の厚みに成形して溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂と焼成を正極と同様に実施して電極を作製した。

【0032】また、固体電解質 $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ を上記固体電解質に対

して重量比80:20で混合して電極と同様にバインダーを5重量部添加してトルエンを溶剤に用いてペーストを調製した。調製したペーストを正極焼成電極上に、スクリーン印刷で20 $\mu$ mの厚みで積層塗布した。塗布した後、溶剤を乾燥揮散させ大気中350℃でバインダーを脱脂した後、負極焼成体を重ねて3つの層を一体化した後ホットプレスで300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で450℃で加圧焼成した。この方法で電池要素を30mm×30mmに成形加工した。電池の正負各電極の表面には、ArプラズマによるスパッタでAu電極を29.5mm×29.5mmの大きさを5 $\mu$ mの厚みに積層形成した。集電体端子には20 $\mu$ mのアルミ箔をもちいた。図2に示したように集電体端子は29mm×29mmの方形部と長さ20mm幅10mmの短冊状部分とからなっており、方形部を電極スパッタ部分と接触させた。

【0033】アルミ箔集電体へは上から18mm×18mm厚み0.8mmのステンレス板を載せ、万力状のクリップで押さえつけて固定した。固定した集電体端子の周囲は、幅5mm厚み50 $\mu$ mのポリイミドテープ（接着層厚み25 $\mu$ m）を用いて電池要素電極上に貼り付け固定した。集電体端子部分にはマスキングした。

【0034】ポリイミドのコーティング液は次のように調合した。ポリイミド原料3～15の重量に対し、N-メチル-2-ピロリドンで97～85の割合で混合溶液を作製し、これをPI/NMP液とした。N-メチル-2-ピロリドンで粘度調整を行うことで粘度は任意に調整することは可能であるが、乾燥後にコーティング層を形成できているのであれば、さらに粘度を下げ、固形分の含有率を低下することは可能である。

\*【0035】先に形成した電池要素をクリップごと上記PI/NMP液へとディッピングした。液だれがなくなるまで待った後、大気中で80℃で30分、120℃で30分、最終的に真空中（約10<sup>-4</sup>Torr）で350℃で2時間の加熱を行ない硬化させた。コーティング乾燥加熱を修了した電池は、クリップと押え板を除去した後、再度ディッピングと上記手法での繰り返し加熱乾燥を行って電池要素全体をコーティングした。全体を上記ディッピング～乾燥を2回繰り返した。最終的にコーティング厚は、中心で約70～150 $\mu$ mに形成されていた。

【0036】電池の充放電特性評価は二次電池充放電装置で行なった。充電条件として50 $\mu$ Aの電流で全固体電池を3.5Vまで充電して電圧が3.5Vに到達後、充電を停止して5分間保持し、その後、1.0Vの電圧まで50 $\mu$ Aの放電電流で放電して放電を停止して5分間保持し、再度、3.5Vまで充電するという繰り返しによる充放電サイクル試験を行った。また、サイクル充放電試験を表1に示した試験温度で測定した。

20 【0037】（比較例1）実施例1においてコーティングをポリフッ化ビニリデンの溶液にコーティングを作製した以外は、実施例1と全く同様の方法で電池を作製して評価した。

【0038】なお、この際のPVdFの溶液はPVdF/NMP溶液で固形分12%として調製したものをを用いた。コーティングの厚みは100～200 $\mu$ mに形成されていた。実施例1、比較例1の結果を表1に示す。

【0039】

\*

【表1】

試料	(測定温度℃)	昇温前	初期放電容量 ( $\mu$ Ah)			昇温後	外観
			昇温後	100	500		
実施例1	試料1 (25)	58	58	55	52	変化無し	
	試料2 (60)	59	58	55	52	"	
	試料3 (80)	58	60	57	56	"	
	試料4 (150)	60	65	63	62	"	
	試料5 (200)	58	85	82	80	"	
	試料6 (250)	59	94	92	85	"	
実施例1	試料1 (25)	58	58	55	52	変化無し	
	試料2 (60)	59	58	55	52	"	
	試料3 (80)	58	60	57	56	"	
	試料4 (150)	58	64	60	55	褐色化	
	試料5 (200)	60	—	—	—	黒化収縮	
	試料6 (250)	59	—	—	—	黒化収縮	

【0040】以上のことからPVdFではその耐熱性の限界温度を超えて測定することは不可能であった。また、耐熱性に勝るポリイミドを用いた場合、固体電解質のイオン伝導度の温度依存性に従うと考えられる容量の

向上が確認でき、さらにサイクル経過後の容量の維持率も高率であることが確認された。しかし、PVdFでは耐熱の温度に近くなる150℃付近ではすでに樹脂の劣化と思われる容量の低下が起きているものと考えられ

る。

【0041】（実施例2）実施例1において真空加熱を最終150℃で2時間としたこと以外は、実施例1と全く同様の方法で電池を作製して評価した。

【0042】（実施例3）実施例1において真空加熱を最終450℃で2時間としたこと以外は、実施例1と全く同様の方法で電池を作製して評価した。

【0043】（比較例2）実施例1において真空加熱を最終100℃で2時間としたこと以外は、実施例1と全く同様の方法で電池を作製したが、ポリマーが硬化せず、被覆を行なうことはできなかった。集電体端子が簡単に剥離してしまうため、接触が十分でないことは自明\*

\*であった。

【0044】（比較例3）実施例1において真空加熱を最終500℃で2時間としたこと以外は、実施例1と全く同様の方法で電池を作製したが、コーティングした被覆では熱収縮を起こし、すべて剥離して測定評価できなかった。

【0045】以上のように比較例2、3においてはポリイミドペーストが硬化しなかったり、コーティング層を形成できないために、実用性がないことが確認された。実施例2および3の結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

試料	(測定温度℃)	初期放電容量 (μAh)				110℃後 110℃後 外観
		昇温前	昇温後	100	500	
実施例2	試料1 (25)	58	58	44	42	変化無し
	試料2 (60)	59	58	47	44	"
	試料3 (80)	58	60	51	50	"
	試料4 (150)	60	65	60	59	"
	試料5 (200)	58	85	81	79	"
	試料6 (250)	59	94	91	86	"
実施例3	試料1 (25)	59	59	55	52	変化無し
	試料2 (60)	58	59	55	51	"
	試料3 (80)	59	61	57	56	"
	試料4 (150)	60	66	63	62	"
	試料5 (200)	59	84	83	81	"
	試料6 (250)	58	96	94	86	"

【0047】実施例2、3共に実施例1同様に電池の性能上の問題点は確認されなかった。以上から電池のコーティング被覆が完全に行なえる温度であれば、いずれの場合においても本発明の効果が十分なであることが確認された。

【0048】（実施例4）実施例1において真空加熱を最終400℃で2時間とし電池を作製した。電池評価は相対湿度90%で60℃の環境において充放電した。充※

※放電条件自体は実施例1と同様に行なった。

【0049】（比較例4）実施例1において400℃の加熱を大気中で行なったのみで、以降同じ作製で電池を作製した。実施例4と環境、放電試験条件を全く同じにして試験した。その結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

		初期放電容量 (μ A h)				110℃後 外觀
熱処理雰囲気	昇温前	昇温後	100	500	110℃後	
実施例 4	真空中	59	60	46	43	変化無し
比較例 4	大氣中	58	61	38	21	電極表面変色

【0051】比較例4においては、サイクル試験の初期の段階で、容量劣化が顕著に起こった。また、電池の集電体表面に腐食と見られる変色相が目視で確認でき、熱処理時の雰囲気による明らかな違いがでた。

【0052】なお、本発明においてはスピネル型構造を持つ  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  を活物質として用い、固体電解質として  $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$

などを用いたが、発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、活物質材料および固体電解質は種々変更可能である。

【0053】また、本発明の実施例で用いたポリイミドを含む耐熱性樹脂の比重は約1.1~1.3g/cm<sup>3</sup>であり、重量当たりのエネルギー密度は金属ケースを外装として用いた場合に比較して向上することは自明である。



【0054】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係る全固体二次電池によれば、正極と負極との間に固体電解質を挟持して外側に端子を有する集電体を設けた電池要素を、この集電体端子部を除いて耐熱性樹脂でコーティングしたことから、単に樹脂材料を用いたコーティングとは異なり、耐熱性、耐湿性などの信頼性が向上すると共に、無機全固体二次電池の特長を生かした広範な温度における電池の使用が可能となり、重量当たりのエネルギー密度も向上する。

【0055】また、請求項3に係る全固体二次電池の製造方法では、正極と負極との間に固体電解質を挟持して、この正極と負極の外側に端子を有する集電体を設けた電池要素に、耐熱性樹脂の溶解液をディッピング、キャスト、スプレー、あるいはスピコート、あるいは

\* れかひとつあるいは複数の方法で塗布して、150～450℃の真空中で熱硬化させてコーティングすることから、簡便で低価格に外装を作製できる。

【図面の簡単な説明】

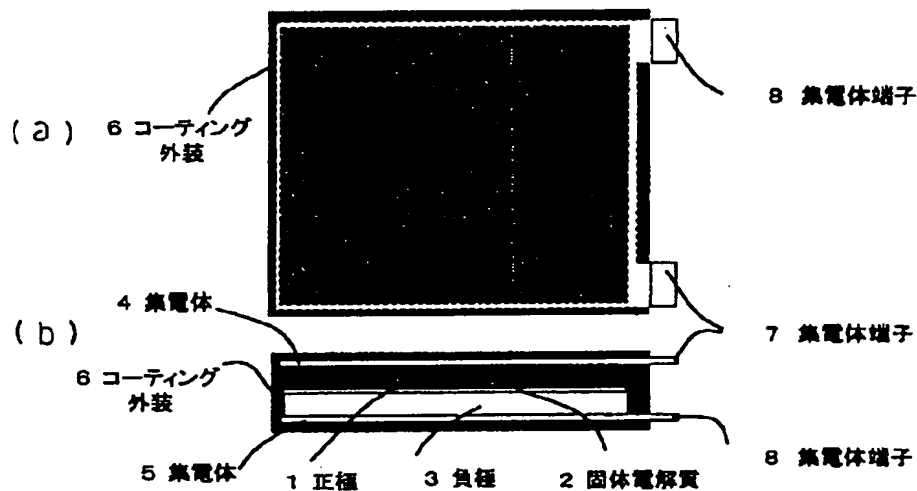
【図1】本発明に係る全固体二次電池の電池要素の構成図であり、(a)は平面図、(b)は断面図である。

【図2】本発明に係る全固体二次電池の斜視図であり、(a)は組立前の斜視図、(b)は組立後の斜視図である。

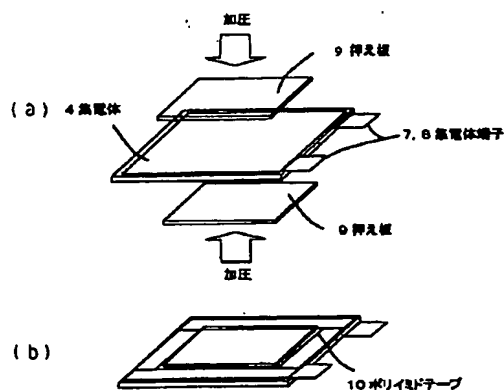
10 【符号の説明】

1……正極、2……固体電解質、3……負極、4……集電体、5……集電体、6……コーティング外装、7、8……集電体端子、9……押え板、10……ポリイミドテープ

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 馬込 伸二  
京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京  
セラ株式会社中央研究所内  
(72)発明者 大崎 誠  
京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京  
セラ株式会社中央研究所内  
(72)発明者 原 亨  
京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 樋口 永  
京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 京  
セラ株式会社中央研究所内  
F ターム(参考) 5H029 AJ00 AJ03 AJ04 AJ12 AJ14  
AK02 AK03 AK05 AL02 AL03  
AL04 AM11 AM14 BJ04 CJ02  
CJ11 CJ22 CJ28 DJ02 DJ03  
DJ07 EJ12 HJ14